

10/586548

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/023025

International filing date: 15 December 2005 (15.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-367724
Filing date: 20 December 2004 (20.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 16 March 2006 (16.03.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 2 月 2 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 6 7 7 2 4

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 3 6 7 7 2 4

出 願 人
Applicant(s): 田中貴金属工業株式会社

2 0 0 6 年 3 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋



Best Available Copy

【書類名】 特許願
【整理番号】 TK0450-P
【提出日】 平成16年12月20日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 23/34
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市長瀬2-1-4 田中貴金属工業株式会社 湘南工場内

【氏名】 菊原 俊司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市長瀬2-1-4 田中貴金属工業株式会社 湘南工場内

【氏名】 山下 剛

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市長瀬2-1-4 田中貴金属工業株式会社 湘南工場内

【氏名】 久保 仁志

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市長瀬2-1-4 田中貴金属工業株式会社 湘南工場内

【氏名】 板谷 和人

【特許出願人】

【識別番号】 000217228

【氏名又は名称】 田中貴金属工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000268

【氏名又は名称】 特許業務法人 田中・岡崎アンドアソシエイツ

【代表者】 田中 大輔

【電話番号】 03-5805-3422

【連絡先】 担当は田中 大輔

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 258450

【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

ディーゼル排ガス中の粒子状浮遊物を燃焼処理するためのディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒であって、

セリアージルコニアを含む酸化物系セラミック粒子からなる担体に、

触媒金属としてルテニウムが担持されてなるディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。

【請求項2】

触媒金属であるルテニウムの担持量は、担体重量に対して0.1～10重量%である請求項1記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。

【請求項3】

更に、イリジウム及び／又は銀が触媒金属として担持されてなる請求項1又は請求項2記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。

【請求項4】

ルテニウムの担持量とイリジウムの担持量との比（ルテニウム：イリジウム）が、1：20～20：1である請求項3記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。

【請求項5】

ルテニウムの担持量と銀の担持量との比（ルテニウム：銀）が、1：10～3：1である請求項3又は請求項4記載のディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒。

【請求項6】

ディーゼル排ガス中の粒子状浮遊物を捕集し、捕集した粒子状浮遊物を請求項1～5のいずれか1項に記載の触媒により燃焼除去する工程を含むディーゼル排ガスの燃焼処理方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒及びディーゼル排ガスの処理方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディーゼル排ガス処理用の触媒及びディーゼル排ガスの処理方法に関する。詳しくはディーゼル排ガスに含有されている粒子状浮遊物、特に炭素微粒子（煤）を従来よりも低温で燃焼除去可能な触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジンより排出される排ガスには NO_x のようなガス状物質に加えて、固体又は液体の粒子状浮遊物が含有されている。この粒子状浮遊物は、主に固体の炭素粒子と、固体又は液体の不燃燃料炭化水素系粒子と、燃料中の硫黄が燃焼することにより発生した二酸化硫黄を主成分とした硫化物とにより構成されている。

【0003】

かかる粒子状浮遊物は、その粒径が極めて細かいため、固体状であっても大気中に浮遊しやすく、人体へ取り込まれやすいという問題がある。また、排気ガス中の NO_x については、ディーゼルエンジンの設計変更によってある程度低減できるのに対し、粒子状浮遊物はエンジンの設計変更では十分に低減することができないことからより深刻な問題を有する。

【0004】

粒子状浮遊物の問題については、排ガス中からの除去によらざるを得ないが、その方法としては、排気系にフィルターを設置して粒子状浮遊物を捕集し、このフィルターを電気ヒーターで加熱することで捕集された粒子状浮遊物を燃焼させるものがある。しかし、この方法では絶えずフィルターを高温に保持する必要があることから電力コストの上昇を招く。そこで、消費電力低減のためにフィルター表面に燃焼触媒を担持させる手法が一般的となっている。

【0005】

粒子状浮遊物を燃焼させるための触媒としては、従来は、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属又はこれら貴金属の酸化物を触媒金属として担持した触媒が用いられていたが、これら貴金属触媒の活性温度（以下、燃焼温度と称するときがある。）は 500°C 以上と高い。そして、かかる高温域ではディーゼル排ガス中に含まれる二硫化硫黄の三酸化硫黄、硫酸ミストへの転化が生じてしまい、粒子状浮遊物の除去はできても排ガスの浄化が不完全となるという問題があった。そこで、ディーゼル排ガス処理用にはその用途に応じた触媒の開発が求められる。

【0006】

本願出願人は、 500°C 以下の低温でも活性を有し粒子状浮遊物の燃焼が可能な触媒として、特許文献1記載の触媒を提案した。この触媒は、触媒金属を担持する触媒担体である酸化物系セラミック粒子に、触媒金属として貴金属に替えてカリウム等のアルカリ金属の酸化物を担持させるものであり、これにより $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ 前後の低い燃焼温度で粒子状浮遊物を燃焼可能な触媒とすることができる。

【特許文献1】特開2001-170483

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記従来のディーゼル排ガス処理用触媒は、活性温度において当初の目的をクリアし、一応の成果を有する。しかしながら、実際のディーゼルエンジンへの適用を考慮すれば、活性温度はより低いことが望ましい。何故ならば、ディーゼルエンジンからの排気温度は、エンジンが高負荷状態で稼働しているときには 350°C 以上となるものの、通常の稼働状況（例えば、ディーゼルエンジン搭載車両が市街地を走行する場合等）においては 300°C を超えることが少ない。従って、上記触媒を搭載しても通常の稼働状態の排ガスを浄

化するのには不十分となるおそれがある。

【0008】

そこで、本発明は、従来よりも低い温度、具体的には350℃未満の活性温度を有するディーゼル排ガス処理用の触媒を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行い、触媒の構成要素である、担体及び触媒金属の双方に対して改良を試みた。そして、この検討の結果、担体として、セリア（酸化セリウム）とジルコニア（酸化ジルコニウム）との複合酸化物であるセリアージルコニアを含む酸化物系セラミック粒子を適用すると共に、触媒金属としてルテニウムを担持することで、目標とする活性温度を具備する触媒とすることができることを見出し、本発明に想到した。

【0010】

即ち、本発明は、ディーゼル排ガス中の粒子状浮遊物を燃焼処理するためのディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒であって、セリアージルコニアを含む酸化物系セラミック粒子からなる担体に、触媒金属としてルテニウムが担持されてなるディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒である。

【0011】

本発明においては、触媒金属であるルテニウムが粒子状浮遊物の燃焼促進作用という本来の機能を果たす。他方、担体中のセリアは、粒子状浮遊物に対して直接の燃焼作用も有するが、これに加えて、その酸素吸蔵—放出作用により触媒上の粒子状浮遊物を燃焼するための酸素を供給するという補助的機能を有する。そして、本発明に係る触媒では、担体がディーゼル排ガス雰囲気中の酸素を吸蔵しつつ放出し、ルテニウムが触媒上の粒子状浮遊物の燃焼を促進させている。また、担体をセリアージルコニアと複合酸化物の形態とするのは、セリア単独の場合よりも、複合酸化物の形態の方が、耐熱性、耐硫黄被毒性に優れた効果があるからである。

【0012】

ここで、本発明に係る触媒では、ルテニウムの担持量を適切な範囲とすることが好ましい。低温燃焼という目的とする特性を十分に発揮させるためである。そこで、触媒金属であるルテニウムの担持量は、担体重量に対して0.1～10重量%とするのが好ましい。下限値である0.1重量%は、活性を確保するための最低限の担持量である。一方、10重量%の上限については、これ%以上のルテニウム担持しても活性の向上（活性温度の低下）は見られないからである。そして、特に好ましいルテニウム担持量は、0.1～5重量%である。

【0013】

一方、担体を構成するセリアージルコニアについて、担体中のセリアの含有量は、できるだけ多い方が好ましく、具体的には、少なくとも担体重量に対して45重量%以上のセリアを含有することが好ましい。上記のように、セリアは、低温で粒子状浮遊物を燃焼させるために酸素を供給する作用を有するものであり、50重量%未満でも活性温度の低減効果はあるが、この場合、粒子状浮遊物を完全に燃焼させることが困難となるからである。そして、より好ましいセリア含有量は、45～85重量%である。また、担体は、セリア以外の残部がジルコニアであるセリアージルコニア複合酸化物からなるものが好ましいが、それ以外の酸化物を含んでいても良い。例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、イットリア、ランタナ、プラセオジウム等を含む酸化物セラミック粒子を含んでいても良い。

【0014】

また、本発明に係る触媒では、更に、イリジウム及び／又は銀が触媒金属として担持されていても良い。これらの触媒金属はルテニウム触媒の活性をより低温側にシフトさせることができ、燃焼温度を低下させることができる。この場合、イリジウムの担持量は、ルテニウムの担持量とイリジウム担持量との比（ルテニウム：イリジウム）を、1：20～

20:1とするのが好ましい。また、銀については、両金属の担持量の比（ルテニウム：銀）を、1:10～3:1とするのが好ましい。イリジウム、銀の担持量が前記比率より少ない場合には、その効果を発揮しないからである。その一方、担持量が多すぎる場合、主たる触媒金属であるルテニウムの触媒特性が希薄化されることとなるからである。尚、イリジウムは、銀に比べ少量の添加で効果を発揮する。

【0015】

本発明に係る燃焼触媒は簡易な方法で製造できる。基本的には、ルテニウム金属又はルテニウム酸化物の粉末、コロイド粒子、アルコキシドや、金属塩（硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、水酸化物）といった金属種を含む水溶液に、セリアージルコニアを含むセラミック粉を含浸させ、セラミック粉の表面に金属種を付着させた後、乾燥させ、更に熱処理することで触媒金属が担持された触媒とすることができ、これは通常の触媒の製造方法と同様である。

【0016】

尚、イリジウム、銀の担持については、担体にルテニウムを担持する際の水溶液として、これら金属の金属種を含む混合水溶液を用いても良い。また、まずルテニウムが担持された触媒を製造し、これをイリジウム及び／又は銀の金属種を含む水溶液に含浸させても良いし、その逆でも良い。ルテニウムとイリジウム、銀を別々に担持させる場合の水溶液は、ルテニウムの場合と同様に、これらの金属又は酸化物の粉末、コロイド粒子、アルコキシドや、金属塩（硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、水酸化物）といった金属種を含む水溶液が適用できる。

【0017】

本発明に係る触媒は、実際の使用に際して適当な支持体（セラミックハニカム、メタルハニカム等の構造体）やフィルターに支持させるのが好ましい。この場合の本発明に係る触媒の実施の態様としては、上記方法で製造した触媒をスラリー化し、これに支持体を浸漬して支持体表面に触媒層を形成させる。また、まず支持体を、酸化物系セラミックを含有するスラリーに浸漬して支持体表面にセラミック層を形成させ、更にこれを金属種含有水溶液中に浸漬してセラミック層に金属種を付着させた後に熱処理を施して触媒層を形成しても良い。尚、本発明に係る触媒は、粉末状態のまま使用することもできる。この場合、粉末状態の触媒を容器に充填し、これに排ガスを通過させるようにして利用できる。

【発明の効果】

【0018】

以上説明したように、本発明に係るディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒はガス中の粒子状浮遊物の燃焼に対して十分な活性を有し、300℃付近の低温で生じさせることができる。本発明に係る触媒は、長期間安定的に作動し、粒子状浮遊物、特に、炭素微粒子を燃焼させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明の好適と思われる実施の形態について説明する。

【0020】

実施例1：4.5%硝酸ルテニウム溶液0.22gを、1gのセリアージルコニア粉末に含浸させ、これを乾燥させた後、500℃で0.5時間焼成することで、セリアージルコニア担体にルテニウムが担持された触媒を得た。この触媒のルテニウム担持量は、3重量%である。

【0021】

比較例1：実施例1に係る触媒の低温燃焼を確認すべく、比較例として、担体であるアルミナ粒子に触媒粒子として白金粒子を担持させた燃焼触媒を製造した。白金濃度が8.476重量%のジニトロジアンミン白金溶液1.0gを1.0gのアルミナ粉末に滴下した後、第1実施形態と同様、熱処理をすることで触媒を製造した（白金担持量5重量%）。

【0022】

燃焼試験：実施例1及び比較例1に係る燃焼触媒と、炭素微粉末とを混合した混合粉（炭

素微粉末含有量：5重量％）を加熱して炭素微粉末を燃焼させて燃焼性能を検討した。燃焼性能の検討は、TG-DTA法（熱質量一示差熱分析）により行った。試験にあたっては、最終加熱温度を600℃とし、加熱開始から600℃到達後の所定時間までの混合粉の質量変化を追跡すると共に、発生する熱量を測定した。燃焼温度の判定は、得られるTG-DTA曲線において、明瞭な質量減及び発熱がみられ始めた温度を燃焼開始温度とした。表1は、各触媒の燃焼開始温度を示す。

【0023】

【表1】

試料	燃焼開始温度
実施例1 (Ru3%)	323.5℃
比較例1 (Pt5%)	580.2℃

【0024】

表1からわかるように、実施例1に係る触媒は、燃焼開始温度が323.5℃と目標である350℃未満を十分クリアしている。一方、比較例1では、炭素粉末の燃焼は生じるものの、燃焼温度が500℃を超えていた。従って、本実施例にかかる触媒は、燃焼温度の低温化に優れることが確認できた。

【0025】

実施例2、3：ここでは、触媒金属としてルテニウムに加え、イリジウム、銀を担持させた触媒を製造し、それらの燃焼温度について検討した。実施例1で製造したルテニウム触媒（ルテニウム3重量％）2gに、イリジウム濃度1.0重量％の塩化イリジウム溶液2gを含浸させてルテニウム－イリジウム触媒とした（実施例2）。そして、この実施例2のルテニウム－イリジウム触媒1gに銀濃度3.0重量％の硝酸銀溶液1g含浸させてルテニウム－イリジウム－銀触媒とした（実施例3）。

【0026】

これらの触媒についても、実施例1と同様、触媒と炭素微粉末とを混合した混合粉（炭素微粉末含有量：5重量％）を加熱し、炭素微粉末を燃焼させTG-DTAにて燃焼性能を検討した。ここでは、実施例1と同様、初期活性（製造直後の燃焼開始温度）に加えて、650℃で所定時間加熱した触媒についての燃焼開始温度を調査し、その耐熱性も検討した。表2はその結果を示す。

【0027】

【表2】

試料	初期活性 (製造直後)	加熱後 (加熱温度×加熱時間)	
		650℃×24時間	650℃×48時間
実施例2 (Ru3%-Ir1%)	309℃	310℃	312℃
実施例3 (Ru3%-Ir1%-Ag3%)	302℃	298℃	303℃

【0028】

この表2で示される結果から、実施例1に係る触媒に、イリジウム、銀を補助的に担持

させた触媒においては、触媒開始温度（初期活性）が10～20℃低下し、その特性がより改善されることが確認された。そして、これらの触媒は、耐熱性においても良好であり、650℃で加熱された後の触媒についても低温活性を示し、加熱温度が長時間となっても維持されることが確認された。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決課題】 従来よりも低い活性温度を有するディーゼル排ガス処理用の触媒を提供すること。

【解決手段】 本発明は、ディーゼル排ガス中の粒子状浮遊物を燃焼処理するためのディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒であって、セリアージルコニアを含む酸化物系セラミック粒子からなる担体に、触媒金属としてルテニウムが担持されてなるディーゼル排ガス処理用の燃焼触媒である。このルテニウムの担持量は、担体重量に対して0.1～10重量%とするのが好ましい。また、この触媒は、ルテニウムに加えて、更に、イリジウム及び／又は銀を触媒金属として担持すると、低温活性をより向上させることができる。

【選択図】 なし

000217228

19900810

新規登録

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

田中貴金属工業株式会社

000217228

20060206

住所変更

東京都千代田区丸の内2丁目7番3号

田中貴金属工業株式会社